

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-128671

(43)Date of publication of application : 10.05.1994

(51)Int.Cl.

C22C 19/05
C22C 30/00

(21)Application number : 04-277624

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 16.10.1992

(72)Inventor : YAMANAKA KAZUO
KAJIMURA HARUHIKO

(54) ALLOY EXCELLENT IN RESISTANCE TO STRESS CORROSION CRACKING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an alloy excellent in resistance to stress corrosion cracking in lead-contg. hot water as well as in a thick alkali environment.

CONSTITUTION: This alloy excellent in resistance to stress corrosion cracking has a compsn. consisting of, by weight, $\leq 0.07\%$ C, $\leq 1.0\%$ Si, $\leq 1.0\%$ Mn, 38-45% Cr, 40-57% Ni, $\leq 0.5\%$ Al, $\leq 0.5\%$ Ti, $\leq 0.1\%$ Mg and the balance Fe with inevitable impurities or further contg. 0.5-5.0%, in total, of one or more among Mo, W and V. This alloy is preferably treated before use so as to prevent the precipitation of chromium carbide and to eliminate a Cr-deficient layer formed by the precipitation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.06.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.08.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-128671

(43)公開日 平成6年(1994)5月10日

(51)Int.Cl.⁵

C 2 2 C 19/05
30/00

識別記号

庁内整理番号

F

F I

技術表示簡所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-277624

(22)出願日 平成4年(1992)10月16日

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 山中 和大

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(72)発明者 梶村 治彦

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 穂上 照忠

(54)【発明の名称】 耐応力腐食割れ性に優れた合金

(57)【要約】

【目的】 耐応力腐食割れ性に優れた合金を提供する。

【構成】 (1) 重量%で、C:0.07%以下、Si:1.0%以下、Mn:1.0%以下、Cr:38~45%、Ni:40~57%、Al:0.5%以下、Ti:0.5%以下、Mg:0.1%以下および必要に応じてMo、WおよびVの1種または2種以上の成分を合計で0.5~5.0重量%を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなる耐応力腐食割れ性に優れた合金。

(2) 使用に先立ってクロム炭化物の析出と、それに伴って生成するクロム欠乏層をなくする処理が施されている(1)の合金。

【効果】 濃厚なアルカリ環境下における耐応力腐食割れ性と共に、鉛を含有している高温水中の耐応力腐食割れ性にも優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量％で、C：0.07％以下、Si：1.0％以下、Mn：1.0％以下、Cr：38～45％、Ni：40～57％、Al：0.5％以下、Ti：0.5％以下、Mg：0.1％以下を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなる耐応力腐食割れ性に優れた合金。

【請求項2】請求項1に記載の成分に加えてさらに、Mo、WおよびVの1種または2種以上を合計で0.5～5.0重量％含み、残部がFeおよび不可避不純物からなる耐応力腐食割れ性および耐孔食性に優れた合金。

【請求項3】使用に先立ってクロム炭化物の析出と、それに伴って生成するクロム欠乏層を無くする処理が施されている請求項1または2のいずれかに記載の耐応力腐食割れ性に優れた合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、厚板、丸棒、パイプ等の形態で高温高圧水環境の下で用いられる合金、特に化学工業プラントや原子炉の熱交換器伝熱管として使用可能な、耐食性および耐応力腐食割れ性に優れたNi-Cr合金に関する。

【0002】

【従来の技術】高温高圧の環境下に曝される化学プラントや原子力プラントの熱交換器における伝熱管の材料として、Alloy 690(商品名、60%Ni-30%Cr-9%Fe合金、すべて重量％)などのNi基合金に代表されるCrが25～35重量％(以下、単に％と記す)でNiが40～70％の合金が使用されている。このような合金は、例えば特開昭59-232246号公報や同60-50134号公報等に開示されている。

【0003】しかしながら、実際のプラントで使用される水質環境は280℃でpHが9.2～9.5というような高温高アルカリ環境であったりするので、伝熱管と管支持板との隙間部でアルカリ濃縮が起こることがある。このような高温で高濃度のアルカリが存在する環境下では、前述の合金であっても耐全面腐食性や耐応力腐食割れ性が万全ではない。また、コンデンサーリークなどによって系内にPb(鉛)が混入した場合には前記の合金であっても応力腐食割れが発生する。

【0004】このように、現在知られている合金では、高濃度のアルカリ溶液中で粒界型の応力腐食割れ(以下、SCCと記すことがある)を生じ、鉛を含有する高温水(アルカリ溶液を含む)中では粒内型SCCが発生してしまう。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高温で高濃度のアルカリが存在する環境下でも、またPbを含有する高温水(アルカリ溶液を含む)環境下においても耐応力腐食割れ性に優れた合金の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、次の(1)～(3)にある。

【0007】(1)重量％で、C：0.07％以下、Si：1.0％以下、Mn：1.0％以下、Cr：38～45％、Ni：40～57％、Al：0.5％以下、Ti：0.5％以下、Mg：0.1％以下を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなる耐応力腐食割れ性に優れた合金。

【0008】(2) (1)に記載の成分に加えてさらに、Mo、WおよびVの1種または2種以上を合計で0.5～5.0重量％含み、残部がFeおよび不可避不純物からなる耐応力腐食割れ性および耐孔食性に優れた合金。

【0009】(3) 使用に先立ってクロム炭化物の析出と、それに伴って生成するクロム欠乏層を無くする処理が施されている(1)または(2)の合金。

【0010】

【作用】以下、本発明の合金の化学組成、金属組織および望ましい熱処理条件について説明する。

【0011】(1) 本発明合金の化学組成について合金中のCr含有量が38％以上であるような極高Cr-高Ni基合金は、表面に耐食的性質を有するCr酸化物(Cr_2O_3)の皮膜を形成するので、高濃度アルカリによる粒界型SCCも鉛汚染高温水による粒内型SCCも同時に抑制することができる。さらに本発明の合金は、Crを38～45％という高い含有率で含むにもかかわらず、Mgを少量含有しているので熱間加工性にも優れている。

【0012】以下、各合金成分の含有量の限定理由を説明する。

【0013】①炭素(C)：0.07％以下

Cは強度上昇に極めて有効であり、伝熱管として必要な強度を確保するうえで必要不可欠な元素であるが、0.07％を超えると強度が上昇し過ぎるとともに、伸びの低下が著しくなり、伝熱管として必要な機械的性質を持たなくなる。したがって、本発明においてはC量を0.07％以下とする。

【0014】②ケイ素(Si)、マンガン(Mn)：それぞれ1.0％以下

Si、Mnはいずれも合金の脱酸剤として作用する元素であり、それぞれ、ある程度添加することが必要であるが、いずれも含有量が1.0％を超えると合金の溶接性や清浄度を低下させるので、それぞれの含有量は1.0％以下とする。

【0015】③クロム(Cr)：38～45％

Crは本発明合金に耐全面腐食性および耐SCC性を付与するために必要不可欠な元素である。この含有量が38％未満であると、前記のような使用環境において耐食性が十分でなく、SCCが発生しやすい。一方、Crを45％を超えて含有すると熱間加工性が大きく低下する。よって、本発明においてはCr含有量を38％以上、45％以下とする。

【0016】④ニッケル(Ni)：40～57％

Niは耐食性の向上に有効な元素であって、特に耐酸性及び塩化物イオン(Cl^-)を含有する高温水中における耐S.C.C性を向上させる。この効果を奏するためにNiは40%以上必要である。また上限は特に限定されないが、Cr等他元素の含有量を考慮して57%以下とする。

【0017】⑤チタン(Ti)：0.5%以下
Tiは熱間加工性を向上させるのに有効な元素であるが、0.5%を超えて含有してもその効果は飽和するため、上限は0.5%とする。

【0018】⑥アルミニウム(Al)：0.5%以下
AlもSi、Mnと同様、脱酸剤として有効であるが、その含有量が0.5%を超えると合金の清浄度を低下させるため、0.5%以下とする。

【0019】⑦マグネシウム(Mg)：0.1%以下
Mgは少量添加することにより熱間加工性が非常によくなる。0.1%を超えて含有してもその効果は飽和するため、上限は0.1%とする。

【0020】⑧モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)：必要に応じて、これらのうちの1種または2種以上を合計で0.5~5.0%
これらの元素は耐孔食性の向上に有効な元素である。これらの元素のそれぞれ1種の含有量、または2種以上の合計含有量が0.5%未満では表面の不動態皮膜が強化されないで耐孔食性改善の効果が乏しい。したがって、耐応力腐食割れ性に加えて耐孔食性を必要とするときには、これらの元素の少なくとも1種を合計含有量が0.5%以上となるように添加するのが良い。一方、これらの元素の合計含有量が5.0%を超えても耐孔食性向上の効果が飽和するうえ、熱間加工性が著しく劣化するので好ましくない。

【0021】(2) 本発明合金の金属組織について
本発明合金は、上記①~⑦の成分に、必要に応じてさらに⑧の成分を含み残部がFeおよび不可溶不純物からなる耐食性および耐応力腐食割れ性に優れた合金である。しかし、このような高Cr合金で比較的C含有量の高いものでは、焼鈍後の冷却時、溶接施工時あるいは使用中に、結晶粒界にCr炭化物(Cr_{23}C_6)が析出する。このCr炭化物の析出に伴って、Cr欠乏層が生じると応力腐食割れが発生しやすくなる。

【0022】このような原因で応力腐食割れが発生するのを防止するためには、Crを内部から積極的に拡散させて、Cr欠乏層の生成を阻止すればよい。例えば、焼鈍後に熱処理を施して、クロム炭化物の粒界析出と同時にクロム欠乏層を回復させれば、高温かつ高濃度のアルカリ環境下においても粒界型S.C.Cは起こらなくなる。

【0023】(3) 本発明合金の望ましい熱処理について
本発明合金の熱処理には機械的性質を調整するための焼鈍と、その後必要に応じて施されるCr欠乏層をなくする熱処理とがある。

【0024】本発明の合金を焼鈍する際の温度は特に限

定されるものではないが、1000~1200℃で行うのがよい。焼鈍温度が1000℃より低いと、引張り強さ、0.2%耐力、硬さなどが必要以上に大きくなる。一方、1200℃を超えた温度では、結晶粒が著しく粗大化するとともに、引張り強さ、0.2%耐力、硬さなどについて所定の特性が得られなくなるので、焼鈍は1000~1200℃の温度域で行うのがよい。その保持時間は材料の肉厚によっても異なるが、最低1分以上は必要である。冷却速度は水冷、空冷、油冷さらには炉冷程度の遅い冷却速度でもよく、この点は特に制限されない。

【0025】本発明の合金は、このような焼鈍のままで十分に耐食性に優れたものであるが、さらに800℃以下の温度で0.1時間以上、好ましくは、 $3T \cong -200 \cdot \log t + 2200$

[T：加熱温度(℃)、t：温度保持時間(hr)]
の熱処理を施すとクロム炭化物の粒界析出と同時に、粒界近傍のクロム欠乏層がなくなるので高温高濃度のアルカリ存在下においても粒界型S.C.Cは発生しない。このとき、加熱温度が800℃を超えるとクロム炭化物の析出量が減り好ましくない。また、600℃未満では100時間以上保持しなければならないので経済的に好ましくない。

【0026】

【実施例1】表1(1)および表1(2)(以下まとめて単に表1と記す)に示す化学組成の合金を真空溶解法で溶製した後、鍛造、熱間圧延を施して厚さ7mmの板材とし、次いで冷間圧延によって4.9mmの厚みとした。その後、これらの板材をアルゴン雰囲気中で1100℃に加熱し30分間保持した後で、空冷して焼鈍を施した。

【0027】表1のNo.1~21は本発明合金、No.22、23は比較合金である。これら合金を用いて、(a)アルカリS.C.C試験、(b)鉛含有高温水S.C.C試験、(c)孔食試験を行った。それぞれの試験条件および試験結果は次の通りである。

【0028】(a) アルカリS.C.C試験
厚さ2mm×幅10mm×長さ75mmのS.C.C試験片を作製し、エメリー紙320番で研磨した後、U字型に曲げてボルト・ナットで拘束し、オートクレーブ内において350℃の脱気した50%のNaOH水溶液中に1000時間浸漬して、発生した割れの深さを光学顕微鏡で測定した。その測定結果を表2に示す。この表から分かるように、Cr含有量がおよそ30%の比較合金No.22およびC含有量の多い比較合金No.23はS.C.Cを発生しているが、Cr含有量が38%以上の合金(No.1~21)はほとんど割れが発生していない。

【0029】(b) 鉛含有高温水S.C.C試験
上記(a)と同様のUバンド試験片を、0.1モル/リットルの PhO を含む4%のNaOH脱気水溶液(325℃)の中に1000時間浸漬して、発生した割れの深さを光学顕微鏡で測定した。その結果を表2に併記する。

【0030】表2から分かるように、Cr含有量が38%以上の合金は応力腐食割れの深さが5 μ m以下と良好なのに対して、Cr含有量が少ないNo.22の合金例では200 μ m、C含有量の多いNo.23の合金例では120 μ mのSCCが発生している。

【0031】(c) 孔食試験

厚さ2mm×幅30mm×長さ40mmの板状試験片を作製し、エメリー紙320番で研磨した後、500ppmの塩化物イオンを含む4%のNa₂SO₄脱気水溶液〔325℃、pH3.0(H₂SO₄で

* pH調整)〕中に1000時間浸漬して浸漬後の孔食発生状況を光学顕微鏡で観察した。その結果を表2に併記する。

【0032】表2から、Cr含有量が38%以上の本発明合金はCr量の低い比較合金(No.22)に比べて、耐孔食性が良好であるが、Mo+W+Vを0.5%以上含有する本発明合金は孔食の発生がなく、耐孔食性が著しく優れていることが分かる。

【0033】
【表1(1)】

表 1 (1)

合金 No.	化 学 組 成														(単位: 重量%, Fe: bal)
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Al	Mg	Mo	W	V	N	
本 発 明 例	1	0.023	0.40	0.51	0.014	0.002	51.03	38.51	0.19	0.15	0.05	—	—	—	0.018
	2	0.021	0.36	0.44	0.010	0.001	50.12	43.01	0.22	0.11	0.04	—	—	—	0.015
	3	0.022	0.41	0.46	0.010	0.001	50.63	39.15	0.25	0.14	0.04	0.64	—	—	0.013
	4	0.025	0.38	0.52	0.009	0.002	50.88	39.63	0.26	0.15	0.04	2.66	—	—	0.028
	5	0.020	0.36	0.55	0.009	0.001	50.28	39.46	0.23	0.13	0.05	4.50	—	—	0.022
	6	0.020	0.42	0.41	0.011	0.001	50.63	39.51	0.20	0.13	0.05	—	0.77	—	0.020
	7	0.022	0.41	0.38	0.012	0.001	50.11	39.50	0.22	0.16	0.04	—	3.01	—	0.023
	8	0.026	0.41	0.41	0.008	0.001	49.89	40.03	0.19	0.14	0.04	—	4.88	—	0.024
	9	0.026	0.42	0.40	0.009	0.002	50.11	40.11	0.23	0.11	0.05	—	—	0.60	0.020
	10	0.020	0.39	0.38	0.010	0.002	51.03	39.89	0.27	0.14	0.05	—	—	1.96	0.020
	11	0.020	0.40	0.41	0.010	0.001	50.66	40.06	0.22	0.10	0.05	—	—	4.62	0.021
	12	0.021	0.39	0.51	0.008	0.001	50.26	40.01	0.30	0.14	0.06	0.29	0.30	—	0.029
	13	0.023	0.44	0.55	0.008	0.002	50.76	39.93	0.33	0.11	0.04	—	0.42	0.23	0.028
	14	0.024	0.32	0.50	0.007	0.001	50.02	39.63	0.18	0.14	0.04	0.31	—	0.30	0.026
	15	0.022	0.36	0.48	0.007	0.001	50.36	40.09	0.26	0.13	0.05	0.33	0.52	0.63	0.025

【0034】

※ ※【表1(2)】

表 1 (2)

合金 No.	化 学 組 成														(単位: 重量%, Fe: bal)
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Al	Mg	Mo	W	V	N	
本 発 明 例	16	0.019	0.41	0.44	0.010	0.001	50.26	39.55	0.20	0.15	0.05	0.24	—	—	0.015
	17	0.020	0.40	0.50	0.008	0.001	50.63	39.66	0.23	0.18	0.04	—	0.20	—	0.024
	18	0.026	0.42	0.55	0.009	0.001	50.88	39.98	0.22	0.11	0.04	—	—	0.26	0.020
	19	0.023	0.44	0.50	0.009	0.001	49.92	40.03	0.27	0.14	0.05	0.11	0.05	—	0.018
	20	0.022	0.48	0.51	0.010	0.002	50.18	39.88	0.26	0.14	0.04	—	0.16	0.04	0.015
	21	0.022	0.48	0.49	0.013	0.001	50.63	39.73	0.20	0.18	0.05	0.08	0.09	0.10	0.029
	22	0.020	0.38	0.41	0.012	0.002	60.38	30.76	0.22	0.14	0.05	—	—	—	0.020
比較 例	23	0.081	0.36	0.40	0.010	0.001	50.66	39.88	0.20	0.11	0.04	—	—	—	0.021

【0035】

★ ★【表2】

表 2

合金 No.	* 耐アルカリ SCC性	* 耐Pb含有水 SCC性	* 耐孔食性
1	○ (5 μm)	○ (5 μm)	△
2	○ (2 μm)	○ (0 μm)	△
3	○ (5 μm)	○ (5 μm)	○
4	○ (5 μm)	○ (5 μm)	○
5	○ (5 μm)	○ (5 μm)	○
6	○ (5 μm)	○ (5 μm)	○
7	○ (5 μm)	○ (5 μm)	○
8	○ (3 μm)	○ (3 μm)	○
9	○ (3 μm)	○ (5 μm)	○
10	○ (4 μm)	○ (3 μm)	○
11	○ (3 μm)	○ (5 μm)	○
12	○ (3 μm)	○ (5 μm)	○
13	○ (5 μm)	○ (5 μm)	○
14	○ (5 μm)	○ (5 μm)	○
15	○ (3 μm)	○ (3 μm)	○

【0036】

【実施例2】焼鈍まで実施例1と同じ条件で作製した合金 No. 1 の試験片に、500～850℃で0.1～100時間の低温熱処理を施し、クロム炭化物(Cr₂₃C₆)の粒界への析出に伴う、粒界近傍のクロム欠乏を回復させる熱処理を行った。その後、実施例1の(a)と同様のアルカリSCC試験を行った。

【0037】低温熱処理の温度および時間とSCC割れ*50

* 深さとの関係を図1に示す。この時の加熱温度をT(℃)、温度保持時間をt(hr)とすると、図1に示したように、

$$T \leq 800^{\circ}\text{C}$$

$$3T \geq -200 \cdot \log t + 2200$$

の範囲の条件で処理した試験片には応力腐食割れはなく、このような条件で低温熱処理を行うと、クロム欠乏層が生じないことが分かる。

合金 No.	* 耐アルカリ SCC性	* 耐Pb含有水 SCC性	* 耐孔食性
16	○ (5 μm)	○ (5 μm)	△
17	○ (5 μm)	○ (5 μm)	△
18	○ (5 μm)	○ (5 μm)	△
19	○ (3 μm)	○ (3 μm)	△
20	○ (5 μm)	○ (5 μm)	△
21	○ (5 μm)	○ (5 μm)	△
22	△ (75 μm)	× (200 μm)	×
23	△ (25 μm)	× (120 μm)	×

* () 内は最大侵食深さ

耐孔食性

○: 孔食発生なし
△: 孔食がわずかに見られる
(10μm当たり2個以下)
×: 多数の孔食が見られる
(10μm当たり2個超)

耐アルカリSCC性
耐Pb含有水SCC性

○: SCC深さ≤5 μm
△: SCC深さ5～100 μm
×: SCC深さ≥100 μm

【0038】なお、図中の○印は軽微な粒界腐食は生じているがSCCの発生はないことを示し、△印はSCCが5〜30 μ mであることを示し、×印は同じくSCCが30 μ mを超えていることを表す。

【0039】【発明の効果】実施例からも分かる通り、本発明の合金は濃厚なアルカリ環境下における耐応力腐食割れ（SCC）性に優れると共に、鉛を含有している高温水中においても耐SCC性に優れる。さらにMo+W+Vを合計で0.5%〜5.0%含有する本発明の合金は上記耐アルカリ

SCC性、耐鉛含有高温SCC性と共に耐孔食性にも優れたものである。

【0040】従って、本発明合金は化学プラントや原子力プラントの熱交換器伝熱管等の材料として適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】耐アルカリ応力腐食割れ性に対する低温熱処理の影響をその熱処理の温度および保持時間に対してプロットした図である。

【図1】

